СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛЫ БЕНЗОЛА
С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ КОНЦЕПЦИИ ТРЁХЭЛЕКТРОННОЙ СВЯЗИ.

Безверхний Владимир Дмитриевич.
E-mail:bezvold@ukr.net Украина.

Резюме. Используя концепцию трёхэлектронной связи можно изобразить реальную электронную структуру бензола, объяснить специфику ароматической связи и вычислить энергию делокализации. Показано, что функциональная зависимость $y = a + b/x + c/x^2$ хорошо описывает зависимость энергии и кратности химической связи от длины связи. В данной работе рассматриваются углерод-углеродные связи. Используя данные зависимости можно вычислить энергию химической связи при разной длине связи или разной кратности связи, что дает возможность вычислить энергию делокализации молекулы бензола.

Ключевые слова: трёхэлектронная связь, взаимодействие через цикл, спин, энергия делокализации, энергия связи.

ВСТУПЛЕНИЕ.

Химическая связь всегда была основой химии. Развитие химической науки можно рассматривать как эволюцию знаний о химической связи. Ароматическая связь — это фундаментальная основа органической химии. Понятие трёхэлектронной связи в молекуле бензола дает возможность объяснить специфику ароматической связи. Также становится очевидным почему плоские молекулы с 6, 10 и т.д. электронами (согласно правилу Хюккеля 4n + 2) должны быть ароматическими, а плоские молекулы с 4, 8 и т.д. электронами не могут быть ароматическими по определению.

Описание химической связи которое дает квантовая теория, в особенности метод молекулярных орбиталей, это просто математическая модель. Эта модель есть приближенным представлением о молекулах и их связях, так как квантово-механические расчеты органических молекул нуждаются в существенных упрощениях и являются достаточно сложными.

Представление о трёхэлектронной связи и полученные в данной работе математические зависимости являются простыми, наглядными и дают точные результаты различных величин (кратность связи, энергия химической связи, энергия делокализации бензола). Следует также четко представлять то, что трёхэлектронная связь — это совместное взаимодействие трёх электронов из взаимно ориентированными спинами, что приводит к новому типу химической

↑↓↑   ↑↓↑

связи (A • • • A, A • • • B). Данный тип химической связи, трёхэлектронная связь, дает возможность изобразить реальные молекулы органических и неорганических веществ без привлечения виртуальных структур, которые не существуют в реальности.

Использование трёхэлектронной связи для описания молекулы бензола дает возможность элементарно вычислить энергию делокализации бензола, понять почему кратность C-C связи бензола больше 1.5 и понять саму суть ароматической связи, которая оказывается очень наглядной. Кроме этого, для вычисления энергии делокализации не нужно выбирать реперные структуры. Энергия делокализации логически вытекает из самого понятия о ароматичности бензола и его структуры с точки зрения трёхэлектронной связи.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ.

Если допустить, что химическая связь между двумя атомами может образовываться с помощью трёх электронов из взаимно ориентированными спинами (↑↓↑), то структуру молекулы бензола можно изобразить так (смотри рисунок 1 и рисунок 2):

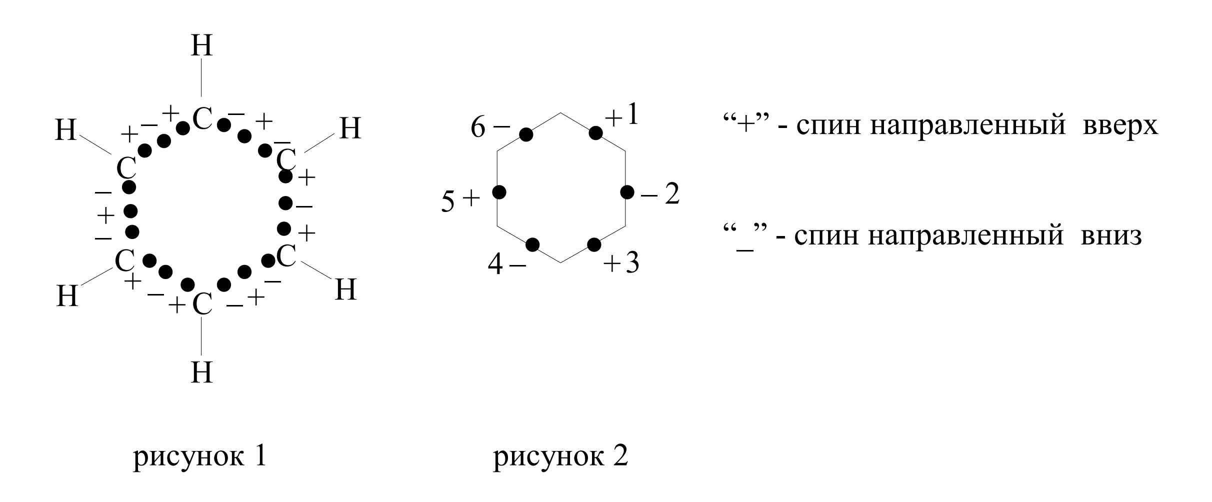


рисунок 1   рисунок 2

Следует отметить, что спины центральных электронов на противоположных сторонах имеют противоположную ориентацию (смотри рисунок 2). Сейчас подробно рассмотрим взаимодействие шести центральных электронов между собой. Пронумеруем их как показано на рисунке 2. Так как спин электрона 1 и спины электронов 2 и 6 противоположно ориентированны (смотри рисунок 2) (1 (+), 2 (-), 6 (-)), то электрон 1 будет взаимодействовать (притягиваться) соответственно к электронам 2 и 6. Заметим, что расстояние между электронами 1 и 6, и 1 и 2 равно 1.210 Å, что легко показать, если принять расстояние между атомами углерода в бензоле 1.397 Å, а угол между

атомами углерода равный 120º. Сравним расстояния между электронами 1 и 6, и 1 и 2 с длинами связей этана, этилена и ацетилена [1]:

$H_3C{-}CH_3$ $L_{C-C} = 1.543$ Å

$H_2C{=}CH_2$ $L_{C=C} = 1.338$ Å

$HC{\equiv}CH$ $L_{C\equiv C} = 1.205$ Å

6 − +1 5 + 1.210 Å − 2 4 − +3

$L_{1-2} = 1.210$ Å

Как видим, расстояние между центральными электронами 1 и 2, и 1 и 6 молекулы бензола приблизительно равно расстоянию между атомами углерода в молекуле ацетилена, таким образом взаимодействие между электронами 1 (+) и 2 (-), и 1 (+) и 6 (-) должно быть значительным. Притяжение обозначим стрелками. Соответственно к суммированию векторов результирующий вектор будет направлен к центру, то есть электрон 1 под действием электронов 2 и 6 будет смещаться к центру (рисунок 3):

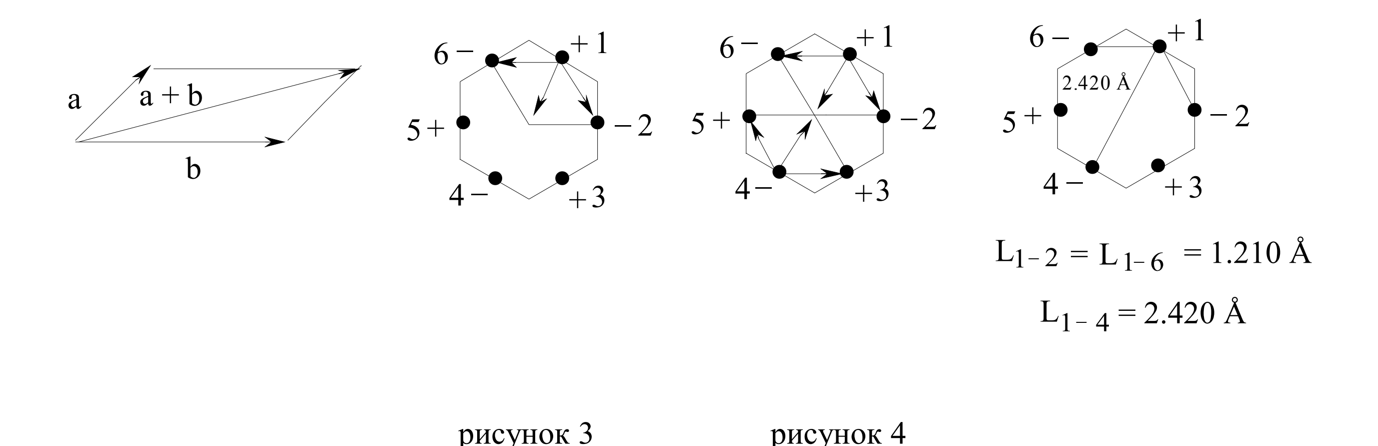


рисунок 3 рисунок 4

Если рассматривать электрон 4, то с ним происходит аналогическая ситуация (рисунок 4) и он также будет смещаться к центру, при этом, что очень важно, у него и у электрона 1 спины имеют противоположную ориентацию, то есть электрон 1 (+) и электрон 4 (-) будут через цикл между собой притягиваться. Аналогично будут между собой взаимодействовать и электроны 6 (-) и 3 (+), а также электроны 2 (-) и 5 (+). Расстояние между электронами 1 и 4 в бензоле равно 2.420 Å.

Интересно отметить, что это расстояние ровно в два раза больше чем расстояние между электронами 1 и 2, или между электронами 1 и 6 (1.210 Å · 2 = 2.420 Å). Это взаимодействие через цикл и являет собой суть делокализации электронов, естественно, вместе с трёхэлектронной связью. Так как, кроме трёхэлектронной связи в молекуле бензола есть еще и взаимодействие через цикл, то есть бензольное ядро как бы сжимается, то понятно, что кратность С–С связи в бензоле будет больше 1.5.

Таким образом, ароматическая система - это циклическая система с трёхэлектронными связями, в которой существует взаимодействие центральных электронов через цикл. В молекуле бензола таких взаимодействий через цикл три - попарно между электронами 1 (+) и 4 (-), 2 (-) и 5 (+), 3 (+) и 6 (-) как показано на рисунке 5:

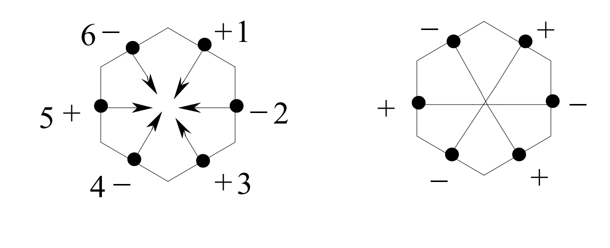
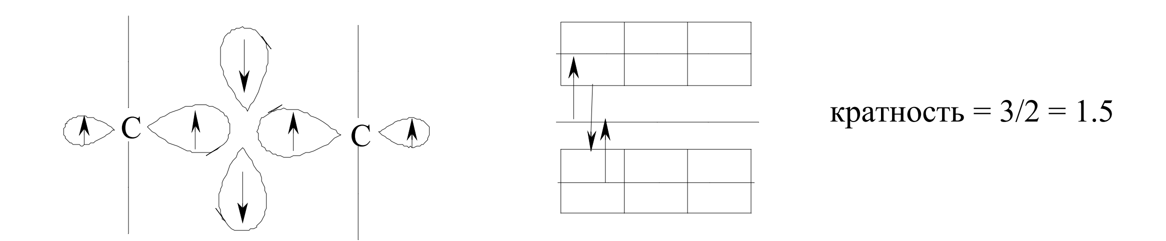
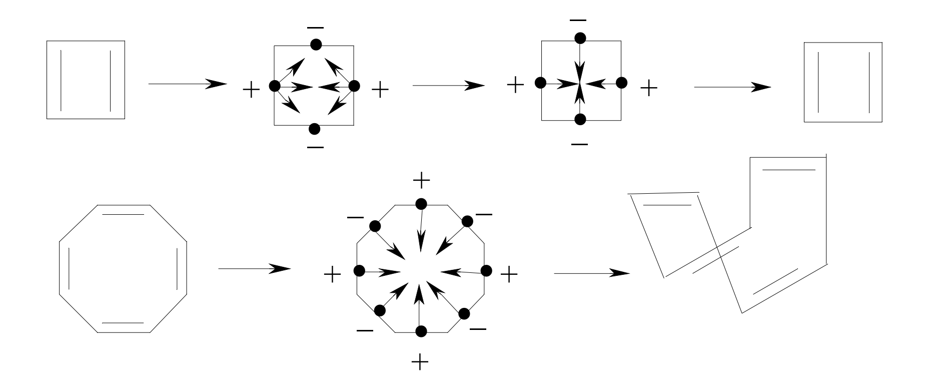


рисунок 5

Атомы углерода в бензоле sp^2 — гибридизированные. Трёхэлектронную связь между двумя атомами углерода в молекуле бензола можно изобразить так:



Атомы углерода в бензоле имеют октет равный 8 (3 + 3 + 2 = 8). Следует отметить, что центральные электроны трёхэлектронной связи вследствие наибольшего расстояния от ядер атомов должны быть более подвижными по сравнению с другими электронами трёхэлектронной связи. Взаимодействие центральных электронов с противоположными спинами через цикл легко объясняет, почему циклобутадиен и циклооктатетраен не являются ароматическими соединениями:



Как видим, и в циклобутадиене и в циклооктатетраене электроны взаимодействующие через цикл имеют одинаковые спины, и естественно будут отталкиваться, поэтому взаимодействия через цикл не будет, и молекула не будет ароматической. В циклобутадиене вследствие небольшого расстояния это приводит к возникновению антиароматических свойств, а в циклооктатетраене есть возможность возникновения неплоской молекулы, где взаимодействие центральных электронов становится невозможным и молекула утрачивает взаимодействие через цикл, и как следствие теряет также трёхэлектронные связи, что приводит к структуре в которой чередуются одинарные и двойные связи.

Объяснение, что циклооктатетраен неароматический так как неплоский не выдерживает критики, поскольку дианион циклооктатетраена ароматический и имеет плоскую структуру [2], [3].

2−

плоский

Рентгеноструктурным анализом определена кристаллическая структура калиевой соли дианиона 1,3,5,7-тетраметилциклооктатетраена [4], [5].

Восьмиугольный цикл является плоским с длинами С-С связей приблизительно 1.41 Å.

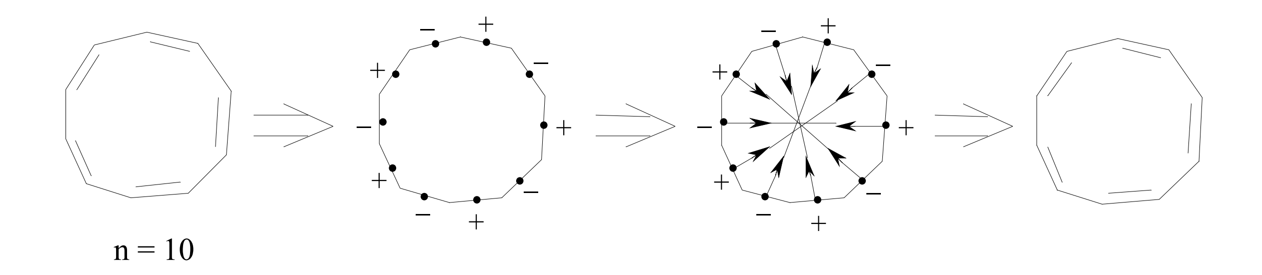
CH_3 CH_3 H_3C CH_3 2−

$L_{c\text{-}c} \approx 1.41$ Å плоский

Из вышеприведенного можно сделать вывод, что циклооктатетраен принимает форму ванны не потому что велико угловое напряжение (15°) при плоской структуре, а потому что при взаимодействии через цикл центральные электроны трёхэлектронных связей имеют одинаковый спин и будут отталкиваться. Таким образом, для уменьшения энергии циклооктатетраен принимает форму ванны и становится неплоским, что делает невозможным взаимодействие центральных электронов.

Циклобутадиен являет собой прямоугольный высоко реакцийноспособный диен [2, с.79].

Интересно также рассмотреть циклодекапентаен (цис-изомер [10]-аннулена).



A B C

4.309 Å

∠ ABC = 144 °C

Lc-c = AB = BC = 1.400 Å

n = 10

Поскольку центральные электроны трёхэлектронных связей имеют противоположно ориентированные спины, то взаимодействие через цикл возможно. Но расстояние между центральными электронами на противоположных сторонах, которые взаимодействуют через цикл очень большое (4.309 Å если взять Lc-c = 1.400 Å для правильного десятиугольника), угловое напряжение значительное (24°) и поэтому стабилизация за счет взаимодействия через цикл на таком значительном расстоянии будет небольшой и может не перекрывать энергетические затраты на образование плоской молекулы.

Циклодекапентаен получен в виде кристаллического вещества при – 80°С. По спектрам ^{13}С-ЯМР и ^{1}Н-ЯМР установлено, что вещество неплоское и является олефином, что является логическим исходя из большого расстояния между центральными электронами [2, с.84], [6].

Необходимо обратить внимание на то, что при переходе от бензола к циклооктатетраену и далее к циклодекапентаену увеличивается расстояние не только между центральными электронами на противоположных сторонах (взаимодействие через цикл), а также и между соседними центральными электронами. Представим это на рисунке.

Lc-c = 1.397 Å

$L_{1-2} = L_{6-1} = 1.210$ Å

$L_{1-4} = 2.420$ Å

Lc-c = 1.410 Å

$L_{1-2} = L_{8-1} = 1.303$ Å

$L_{1-5} = 3.404$ Å

Lc-c = 1.400 Å

$L_{1-2} = L_{10-1} = 1.331$ Å

$L_{1-6} = 4.309$ Å

Как видим, расстояние между соседними центральными электронами 1 и 2 в бензоле составляет 1.210 Å, в правильном восьмиугольнике уже 1.303 Å, а в правильном десятиугольнике 1.331 Å (это фактически расстояние между атомами углерода в молекуле этилена). То есть, при переходе от бензола к правильному восьмиугольнику и десятиугольнику возрастает не только угловое напряжение (0°, 15°, 24°) и расстояние между центральными электронами, которые находятся на противоположных сторонах (2.420 Å; 3.404 Å; 4.309 Å), а также и расстояние между соседними центральными электронами 1 и 2 (1.210 Å; 1.303 Å; 1.331 Å), что приводит к значительному ослаблению взаимодействия через цикл в правильном десятиугольнике. Поэтому, правильный шестиугольник (бензол) есть идеальная ароматическая система. Так как угловое напряжение равно нулю, расстояние между центральными электронами как соседними так и размещенными на противоположных сторонах есть минимальным (соответственно 1.210 Å и 2.420 Å). То есть, взаимодействие через цикл будет максимальным. При переходе к правильному десятиугольнику эти превосходства утрачиваются. Поэтому циклодекапентаен и есть олефин.

Отметим для сравнения, что если для плоского циклооктатетраена взять Lc-c = 1.400 Å то получим L(1-5) = 3.380 Å, L(1-2) = L(8-1) = 1.293 Å, что несущественно отличается от приведенных выще расстояний между центральными электронами при Lc-c = 1.410 Å.

Взаимодействием через цикл вместе с трёхэлектронной связью можно объяснить ароматичность коронена, [18]-аннулена, нафталина и других органических соединений (смотри заключение).

Сейчас перейдем к определению энергии делокализации бензола. Можно легко показать, что зависимости кратность = f(L) и E = f(L), где кратность – кратность связи, L – длина связи в Å,

E – энергия связи в КДж/моль будут хорошо описываться функцией $y = a + b/x + c/x^2$ для всех типов связи (C-C, C-N, C-O, C-S, N-N, N-O, O-O, C-P).

Как исходные точки для С–С связи мы возьмем этан, этилен, ацетилен.

Для длин связей используем данные [1]:

H_3C-CH_3 $\quad$ $H_2C=CH_2$ $\quad$ $HC\equiv CH$

$L_{C-C} = 1.543$ Å $\quad$ $L_{C=C} = 1.338$ Å $\quad$ $L_{C\equiv C} = 1.205$ Å

Кратность С-С связи в этане, этилене и ацетилене принимаем как обычно равную 1, 2, 3.

Для энергий связей возьмем данные [1, с.116]:

H_3C-CH_3 $\quad$ $H_2C=CH_2$ $\quad$ $HC\equiv CH$

E_{c-c} =347.9397 КДж/моль $\quad$ $E_{c=c}$ = 615.489 КДж/моль $\quad$ $E_{c\equiv c}$ = 812.278 КДж/моль

Приведенные энергии связей (за данными Л. Полинга) — это константы энергий связей, что отображают энергию, которая б затрачивалась на идеальный разрыв данных связей без последующей перестройки полученных осколков. То есть, вышеприведенные энергии не являются энергиями диссоциации связей.

Сделав все необходимые расчеты получим уравнения:

$$\text{Кратность } c-c \text{ связей} = -\ 0.06040343 - \frac{5.67787529}{L} + \frac{11.28562201}{L^2} \qquad (1)$$

$$E_{c-c} \text{ связей} = -\ 2221.34518418 + \frac{5065.62912191}{L} - \frac{1699.18638789}{L^2} \qquad (2)$$

С данных уравнений получим:

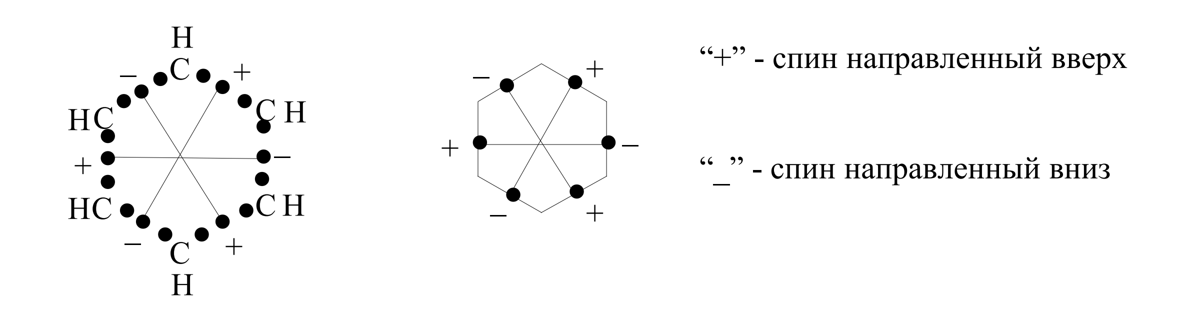
Кратность с–с бензола (L = 1.397 Å) = 1.658

Кратность с–с графита (L = 1.42 Å) = 1.538 ≈ 1.54

E_{c-c} бензола (L = 1.397 Å) = 534.0723 КДж/моль

E_{c-c} графита (L = 1.42 Å) = 503.3161 КДж/моль

Если учесть, что в бензоле есть трёхэлектронные связи, а также взаимодействие через цикл, мы можем вычислить энергию взаимодействия через цикл.



Для этого мы должны вычислить энергию "чистой" трёхэлектронной связи, то есть связи с кратностью 1.5, для чего решим уравнение:

$$1.5 = -0.06040343 - \frac{5.67787529}{L} + \frac{11.28562201}{L^2} \tag{3}$$

из уравнения получим L = 1.42757236 Å.

Значит, если бы в молекуле бензола была "чистая" трёхэлектронная связь с кратностью 1.5, то длина с–с связи была б L = 1.42757236 Å.

Вычислим теперь энергию "чистой" трёхэлектронной связи с кратностью 1.5, зная ее длину L = 1.42757236 Å:

$$Ec-c\,(L = 1.42757236\ Å) = -2221.34518418 + \frac{5065.62912191}{1.42757236} - \frac{1699.18638789}{(1.42757236)^2}$$

Ec – c (L = 1.42757236 Å) = 493.3097 КДж/моль

Учитывая то, что энергия с-с связи бензола с кратностью 1.658 равна

Ec–c бензолу = 534.0723 КДж /моль, разница будет равна:

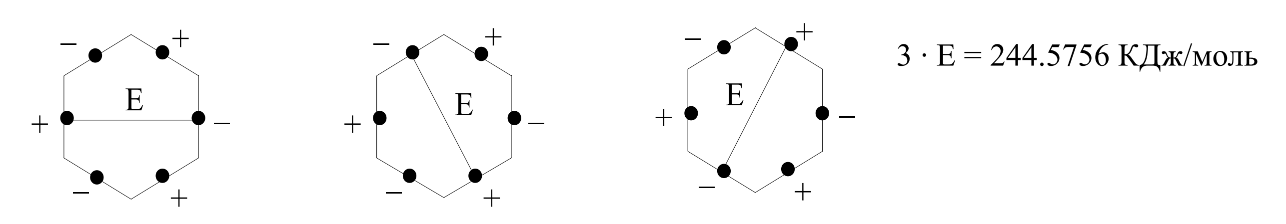
ΔE = 534.0723 КДж/моль – 493.3097 КДж/моль = 40.7626 КДж/моль.

40.7626 КДж/моль — это энергия взаимодействия через цикл, которая приходится на одну с-с связь. Значит, энергия взаимодействия через цикл будет вдвое больше:

E_1 = 40.7626 КДж/моль · 2 = 81.5252 КДж/моль (19.472 ККал/моль).

Понятно, что три взаимодействия через цикл и являют собой действительную энергию делокализации бензола, которая равна:

E = $3E_1$ = 3 · 81.5252 КДж/моль = 244.5756 КДж/моль (58.416 ККал/моль).



Можно также вычислить выиграш энергии молекулы бензола по сравнению с искривленным циклогексатриеном (допустим, что энергия С-Н связей в данных молекулах одинакова). Для этого вычислим сумму энергий одинарных и двойных с-с связей циклогексатриена:

E_2 = 3Ec–c + 3Ec═c = 2890.286 КДж/моль

Энергия шести с–с связей бензола с кратностью 1.658 равна:

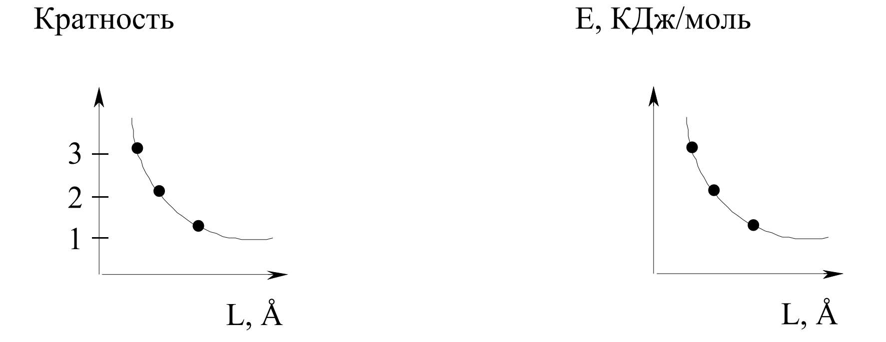
E_3 = 6 · 534.0723 КДж/моль = 3204.434 КДж/моль

Значит, энергия выиграша бензола по сравнению с искривленным циклогексатриеном будет равна:

E = E_3 – E_2 = 3204.434 КДж/моль – 2890.286 КДж/моль = 314.148 Кдж/моль (75.033 ККал/моль).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

Рассмотрим более детально вычисление коэффициентов для наших математических зависимостей. Сначала рассмотрим зависимости Кратность = f(L) и E = f(L) для С-С связей, где кратность – кратность связи, L – длина связи в Å, E – энергия связи в КДж/моль.



Как исходные точки для данных связей мы будем использовать этан, этилен и ацетилен.

Для длин связей возьмем данные [1]:

$H_3C—CH_3$	$H_2C═CH_2$	HC≡CH
Lc–c = 1.543 Å	Lc═c = 1.338 Å	Lc≡c = 1.205 Å

Кратность С-С связи в этане, этилене и ацетилене принимаем как обычно равную 1, 2, 3.

Для энергий связей возьмем данные [1, с.116]:

$H_3C—CH_3$	$H_2C═CH_2$	HC≡CH
Ec-c =347.9397 КДж/моль	Ec═c = 615.489 КДж/моль	Ec≡c = 812.278 КДж/моль

Если у нас есть две переменные, и мы получили набор точек и нанесли их на координатную плоскость (УХ), и если данные точки описывают уравнение прямой y = ax + b то, для подбора коэффициентов a и b их нужно вычислять по формулам:

$$a = \frac{\left(\sum (x\cdot y) - \left(\sum x \cdot \sum y\right)/n\right)}{\left(\sum x^2 - \left(\sum x\right)^2/n\right)} \tag{4}$$

$$b = \left(\sum y\right)/n - a\left(\sum x\right)/n \tag{5}$$

n – число заданных значений x или y.

Если мы хотим знать насколько велика допущенная погрешность, то необходимо оценить соответствие между вычисленными и измеренными значениями y, что характеризуется величиной

$$r^2 = \frac{\left[\sum (x\cdot y) - \left(\sum x \cdot \sum y\right)/n\right]^2}{\left(\left[\sum x^2 - \left(\sum x\right)^2/n\right]\left[\sum y^2 - \left(\sum y\right)^2/n\right]\right)} \tag{6}$$

Близость r^2 к единице означает, что наша линейная регрессия хорошо согласовывается с экспериментальными точками.

Методом подбора найдем, что хорошо описывает зависимость Кратность = f(L) и E = f(L) функция $y = a + b/x + c/x^2$, эта функция описывает данные зависимости вообще для вех типов химических связей.

Сделаем для функции $y = a + b/x + c/x^2$ некоторые превращения, так принимаем X = 1/x,

$Y = \frac{(y - y_1)}{(1/x - 1/x_1)}$, $b_1 = b + c/x_1$, тогда получаем: $Y = b_1 + cX$, то есть обычное уравнение прямой,

тогда

$$c = \frac{\left(\sum (1/x\cdot Y) - \left(\sum (1/x)\cdot \sum Y\right)/n\right)}{\left(\left(\sum 1/x^2\right) - \left(\sum (1/x)\right)^2/n\right)} \tag{7}$$

$$b_1 = \left(\sum Y\right)/n - c\left(\sum (1/x)\right)/n \tag{8}$$

n – число заданных значений Y.

a найдем из уравнения: $\Sigma y = na + b\Sigma(1/x) + c\Sigma(1/x^2)$, (9)

при n = 3.

Найдем теперь Кратность = f(L) для C–C, C=C, C≡C.

Таблица 1. Вычисление коэффициентов для зависимости Кратность = f(L).

	1/x	1/x²	$\frac{(y-y_1)}{(1/x-1/x_1)}$	$\frac{((1/x)(y-y_1))}{(1/x-1/x_1)}$	x (L, Å)	y (кратность)
	 0.74738416 0.82987552	 0.55858308 0.68869338	 10.07089756 11.00186391	 7.52682927 9.13017751	1.543 1.338 1.205	1 2 3
∑	1.57725967	1.24727645	21.07276147	16.65700678	4.086	6

$1/x_1 = 0.64808814$ $x_1 = 1.543$ $y_1 = 1$

$\Sigma(1/x^2) = 1.66729469$ $\Sigma(1/x) = 2.22534781$ при $n = 3$

$c = 11.28562201$ $b = -5.67787529$ $a = -0.06040343$

$$\text{Тогда, Кратность } C-C = -0.06040343 - \frac{5.67787529}{L} + \frac{11.28562201}{L^2} \quad (1)$$

Из уравнения получаем:

Кратность C−C (этан) = 1. Кратность C=C (этилен) = 2. Кратность C≡C (ацетилен) = 3.

Кратность C−C (графит) (L = 1.42 Å) = 1.538 ≈ 1.54.

Кратность C−C (бензол) (L = 1.397 Å) = 1.658

Как видим, кратность С-С связи в бензоле равна 1.658, что очень близко к порядку связи 1.667 вычисленного по методу МО [2, с.48].

Необходимо отметить, что для данной функции $y = a + b/x + c/x^2$ при использовании трёх пар точек (x_1, y_1), (x_2, y_2) и (x_3, y_3) коэффициенты a, b, c вычисляются однозначно, фактически они (коэффициенты) ставятся в соответствие к данным точкам. Таким образом, мы находим данные коэффициенты для дальнейшей работы с уравнением. Чтобы убедится, что данная зависимость $y = a + b/x + c/x^2$ хорошо описывает Кратность = f(L) и E = f(L) необходимо сделать корреляцию для четырёх и более точек. Например, для зависимости Кратность = f(L) для C−C связей прибавим четвёртую точку ($L_{C–C}$ = 1.397 Å, Кратность = 1.667) и получим уравнение с $r^2 = 0.9923$ и коэффициентами a = -0.55031721, b = -4.31859233, c = 10.35465915. Так как, для уравнений Кратность = f(L) и E = f(L) не просто по объективным причинам определить четыре и более точек для одного вида связи, коэффициенты a, b, c будем вычислять используя три точки (в основном это данные для одинарной, двойной и тройной связи). Полученные таким образом зависимости дают хорошие результаты по кратности и энергии связей.

Найдем зависимость E = f(L) для C−C связей

$$Y = \frac{(y - y_1)}{(1/x - 1/x_1)}$$

y = a + b/x + c/x² X = 1/x

$b_1 = b + c/x_1$ $Y = b_1 + cX$

Как обычно:

$$c = \frac{\left(\sum (1/x \cdot Y) - \left(\sum (1/x) \cdot \sum Y\right)/n\right)}{\left(\left(\sum 1/x^2\right) - \left(\sum (1/x)\right)^2/n\right)} \quad (7)$$

$$b_1 = \left(\sum Y\right)/n - c\left(\sum (1/x)\right)/n \quad (8)$$

n – число заданных значений Y.

а найдем из уравнения: $\Sigma y = na + b\Sigma(1/x) + c\Sigma(1/x^2)$, (9)

при n = 3

Таблица 2. Вычисление коэффициентов для зависимости E = f(L).

	1/x	1/x²	$\frac{(y-y_1)}{(1/x-1/x_1)}$	$\frac{((1/x)(y-y_1))}{(1/x-1/x_1)}$	x (L, Å)	y (E, КДж/моль)
					1.543	347.9397
	0.74738416	0.55858308	2694.46159281	2013.79790195	1.338	615.4890
	0.82987552	0.68869338	2554.29339132	2119.74555296	1.205	812.2780
∑	1.57725967	1.24727645	5248.75498413	4133.54345491	4.086	1775.7067

$1/x_1 = 0.64808814$ $x_1 = 1.543$ $y_1 = 347.9397$

$\Sigma(1/x^2) = 1.66729469$ $\Sigma(1/x) = 2.22534781$ при n = 3

c = - 1699.18638789 b = 5065.62912191 a = - 2221.34518418

$$E_{c-c}\ \text{связей} = -2221.34518418 + \frac{5065.62912191}{L} - \frac{1699.18638789}{L^2} \quad (2)$$

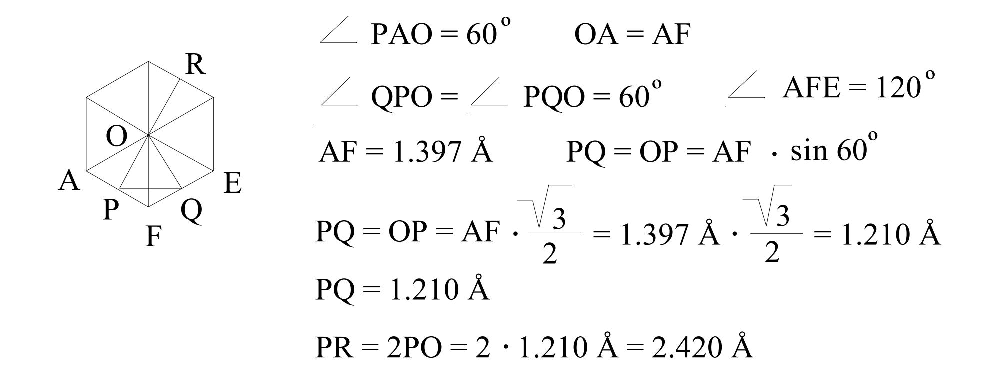
Из уравнения получим:

Ec–c (этан) = 347.9397 КДж/моль Ec=c (этилен) = 615.4890 КДж/моль

Ec≡c (ацетилен) = 812.2780 КДж/моль

Далее продемонстрируем определение расстояний в правильном шестиугольнике, восьмиугольнике, десятиугольнике.

В молекуле бензола атомы углерода размещены в вершинах правильного (равностороннего) шестиугольника, тогда



$\angle PAO = 60^o$ $\quad OA = AF$

$\angle QPO = \angle PQO = 60^o$ $\quad \angle AFE = 120^o$

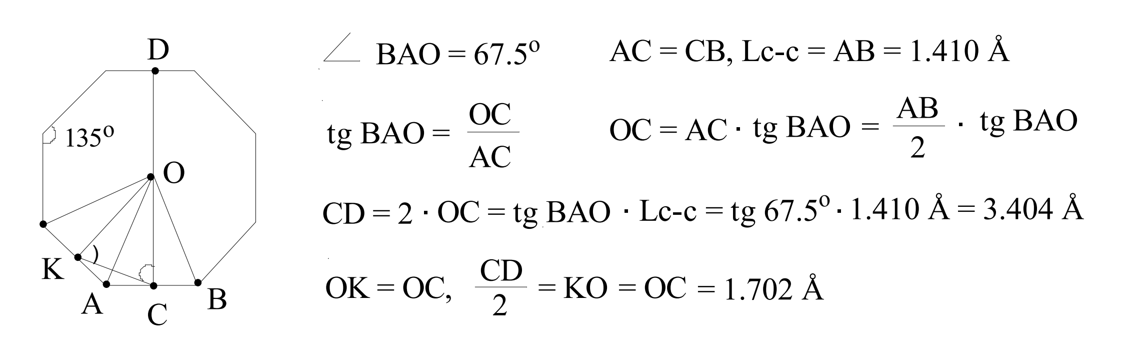
$AF = 1.397$ Å $\quad PQ = OP = AF \cdot \sin 60^o$

$PQ = OP = AF \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} = 1.397$ Å $\cdot \frac{\sqrt{3}}{2} = 1.210$ Å

$PQ = 1.210$ Å

$PR = 2PO = 2 \cdot 1.210$ Å $= 2.420$ Å

Для правильного восьмиугольника:



$\angle BAO = 67.5^o$ $\quad AC = CB, Lc\text{-}c = AB = 1.410$ Å

$tg\ BAO = \frac{OC}{AC}$ $\quad OC = AC \cdot tg\ BAO = \frac{AB}{2} \cdot tg\ BAO$

$CD = 2 \cdot OC = tg\ BAO \cdot Lc\text{-}c = tg\ 67.5^o \cdot 1.410$ Å $= 3.404$ Å

$OK = OC, \quad \frac{CD}{2} = KO = OC = 1.702$ Å

По теореме косинусов:

$KC^2 = KO^2 + OC^2 - 2 \cdot KO \cdot OC \cdot \cos COK$ $\quad \angle COK = 45^o$

$KC = 1.303$ Å

Если для правильного восьмиугольника принять Lc-c = AB = 1.400 Å тогда:

$Lc\text{-}c = AB = 1.400$ Å

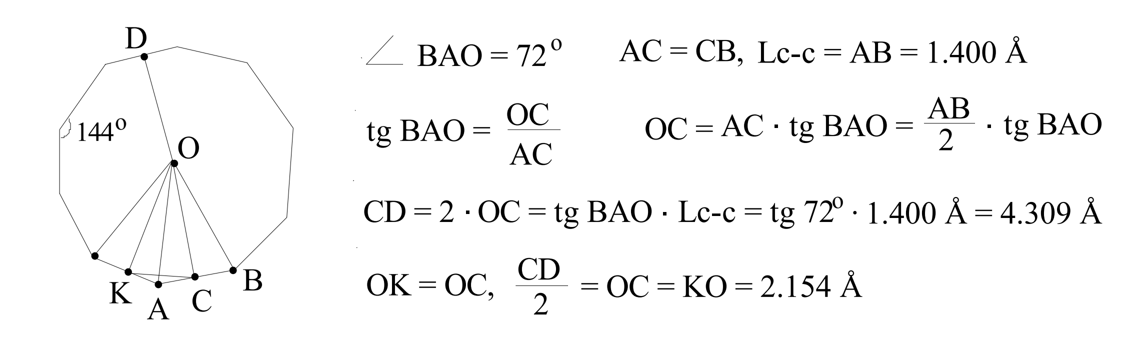
$CD = tg\ 67.5^o \cdot 1.400$ Å $= 3.380$ Å

$\frac{CD}{2} = KO = OC = 1.690$ Å

$KC^2 = KO^2 + OC^2 - 2 \cdot KO \cdot OC \cdot \cos COK$ $\quad \angle COK = 45^o$

$KC = 1.293$ Å

Для правильного десятиугольника:



$\angle BAO = 72^{o}$ AC = CB, Lc-c = AB = 1.400 Å

$tg\,BAO = \dfrac{OC}{AC}$ $OC = AC \cdot tg\,BAO = \dfrac{AB}{2} \cdot tg\,BAO$

$CD = 2 \cdot OC = tg\,BAO \cdot Lc\text{-}c = tg\,72^{o} \cdot 1.400$ Å $= 4.309$ Å

$OK = OC,\ \dfrac{CD}{2} = OC = KO = 2.154$ Å

По теореме косинусов:

$KC^{2} = KO^{2} + OC^{2} - 2 \cdot KO \cdot OC \cdot \cos COK$ $\angle COK = 36^{o}$

KC = 1.331 Å

ЗАКЛЮЧЕНИЕ.

Таким образом, с помощью трёхэлектронной связи можно объяснить ароматичность, вычислить энергию делокализации, понять специфику ароматической связи. Ароматическая связь в молекуле бензола — это одновременное взаимодействие трёх пар центральных электронов с противоположно ориентированными спинами через цикл. Но, так как центральные электроны есть частью трёхэлектронных связей, то это фактически взаимодействие шести трёхэлектронных связей между собой, которое выражается в трёх взаимодействиях через цикл плюс шесть трёхэлектронных связей. Не следует также забывать в данной системе о важной роли шести атомных ядер, вокруг которых и образуется ароматическая система. Свойства ядер, в особенности их заряд, будут влиять на свойства ароматической системы.

Сформулируем, наконец, постулаты теории трёхэлектронной связи (Т Т З):

1) Химическая связь между двумя атомами может образовываться с помощью трёх электронов с противоположно ориентированными спинами (↑↓↑).

  ↑↓↑   ↑↓↑
A • • • A   A • • • B

2) Электронная оболочка каждого атома в стабильной частице (молекуле, ионе, радикале) должна иметь количество электронов, которое соответствует октету. Отклонения от октета приводят к неустойчивости частицы.

3) Состояние трёхэлектронной связи определяется правилом октета.

4) Количество электронов задействованных в химической связи должно быть максимальным, тогда энергия системы будет минимальна. С учетом пунктов 5 и 2.

5) При образовании химической связи электроны (их спины) ориентируются так, чтоб взаимодействие (притяжение) между ними было максимальным.

6) Ароматическая связь — трёхэлектронная связь в плоских циклических системах с специфическим взаимодействием электронов через цикл.

Легко показать, что используя трёхэлектронную связь можно объяснить парамагнетизм и строение молекулы кислорода, строение карбоксилат-аниона, озона, нафталина и других органических и неорганических соединений. Для примера приведем структуры некоторых веществ с точки зрения трёхэлектронной связи.

Нафталин

Антрацен

Фенантрен

Коронен

[18]-Аннулен

Интересно отметить исключительную симметричность структур нафталина, антрацена, коронена и [18]-аннулена, что вообще характерно для большинства ароматических соединений.

На примере [18]-аннулена можно проиллюстрировать взаимодействие через цикл центральных электронов трёхэлектронной связи. Взаимодействуя через цикл, они смещаются к центру, в направлении внутренних атомов водорода, тем самым увеличивая электронную плотность внутри цикла и уменьшая снаружи цикла. Поэтому внешние протоны (12 Н) будут давать сигналы в области более слабого поля (уменьшение электронной плотности), а внутренние (6 Н) будут давать сигналы в области более сильного поля (увеличение электронной плотности). Что и наблюдается в действительности [7]. Необходимо также отметить, что внутренние протоны притягивая центральные электроны дополнительно усиливают взаимодействие через цикл, тем самым стабилизируя ароматическую систему. Но все-таки решающим есть взаимодействие через цикл.

Если в ароматической системе нет внутренних протонов, то внешние протоны будут давать сигналы в области слабого поля (одна из особенностей ароматических соединений).

Понятно, что в случае антиароматических систем, когда взаимодействия (притягивания) через цикл нету, так как центральные электроны имеют одинаковые спины и отталкиваются, изменение электронной плотности внутри цикла и снаружи цикла будет обратным к ароматическим системам.

Далее продолжим демонстрацию строения органических и неорганических соединений.

Пиридин

Пиримидин

Пиридазин

Пиразин

1,3,5-Триазин

Хинолин

Изохинолин

Индол

Пурин

X = O, S, NH

Фуран, тиофен, пиррол

X = O, S, NH

Оксазол, тиазол, имидазол

Пиразол

1,2,4-Триазол

1,2,3-Триазол

Циклопентадиенил-анион

Карбоксилат-анион

Нитросоединения

Сульфонат-анион

X = O, S

Амиды и тиоамиды органических кислот

X = O, S

Мочевина, тиомочевина

Катион гуанидиния

C_2H_5O — C(=O) — $\overset{\ominus}{C}H$ — C(=O) — OC_2H_5 $\quad Na^{\oplus}$ $\Longrightarrow$ $[C_2H_5O$ — C ∙∙∙ CH ∙∙∙ C — $OC_2H_5]^{\ominus}$ $\quad Na^{\oplus}$

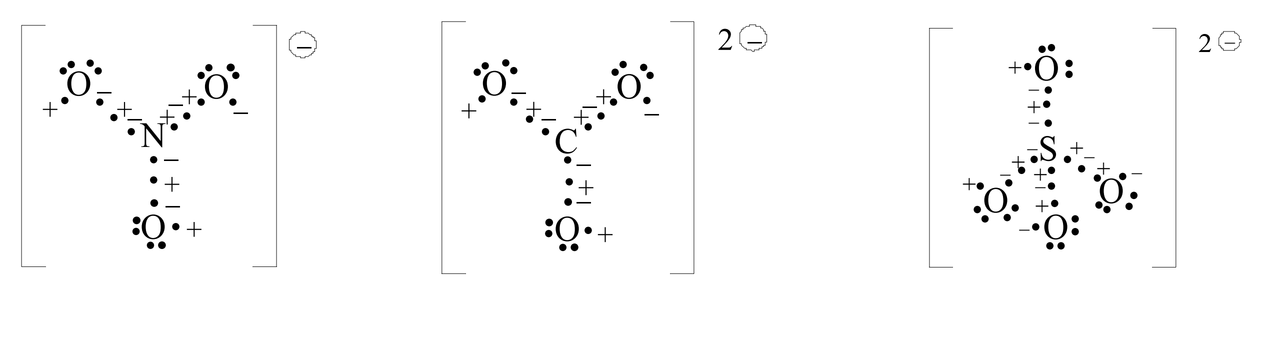
натриймалоновый эфир

CH_3 — C(=O) — $\overset{\ominus}{C}H$ — $COOC_2H_5$ $\quad Na^{\oplus}$ $\Longrightarrow$ $[CH_3$ — C ∙∙∙ CH — $COOC_2H_5]^{\ominus}$ $\quad Na^{\oplus}$

Натрийацетоуксусный эфир

H_2C = CH — $\overset{\oplus}{C}H_2$ $\Longrightarrow$ $[H_2C$ ∙∙∙ CH ∙∙∙ $CH_2]^{\oplus}$

Алильный катион



Нитрат-анион | Карбонат-анион | Сульфат-анион

Озон

Кислород, молекула парамагнитна

NO

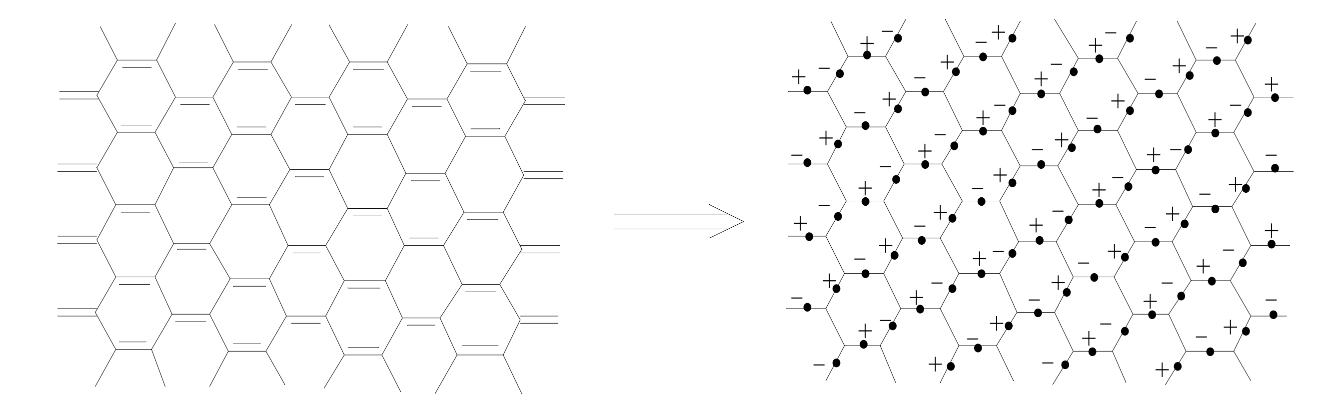
Монооксид азота, молекула парамагнитна

NO_2

Диоксид азота, молекула парамагнитна

$NO_2^{\ominus}$

Нитрит-анион



Графит

Как видим, с помощью трёхэлектронной связи вышеприведенные структуры молекул и ионов изображаются просто и наглядно, одной структурой, которая отображает реальное распределение электронов (электронной плотности) в молекулах (ионах).

Автор сознательно не рассматривал вопрос о виде силы, которая принуждает притягиваться электроны с противоположно ориентированными спинами, так как это предмет отдельного рассмотрения. Тем более исходя из известного постулата (притягивание двух электронов с противоположно ориентированными спинами) вытекает само понятие локализированной химической связи. При объяснении ароматической связи в молекуле бензола необычным есть взаимодействие центральных электронов на очень больших расстояниях (2.420 Å). Но учитывая то, что электроны могут проявлять волновой характер и смещаться к центру бензольного цикла под действием соседних центральных электронов данное взаимодействие выглядит очень достоверным. Посредственным подтверждением возможности взаимодействия электронов через цикл в бензоле может быть тот факт, что расстояние между шарами в графите составляет 3.35 Å (длина С-С связи внутри графитового шара составляет 1.42 Å) [8]. Это обуславливает слабую связь между шарами и как следствие возможность шаров смешаться один относительно другого. Поскольку в бензоле расстояние между центральными электронами меньше и равняется 2.420 Å (при взаимодействии через цикл), то следует ожидать, что и взаимодействие будет большим.

Понятно, что при увеличении цикла расстояние между центральными электронами (как соседними, так и через цикл) будут возрастать, и поэтому энергия взаимодействия через цикл будет уменьшатся, и при определенном расстоянии выигрыш от ароматичности системы будет меньшим, нежели энергетические затраты на образование плоского равностороннего многоугольника (как в случае циклодекапентаена). Поэтому существование больших ароматических моноциклов будет зависеть от соотношения этих двух величин.

С помощью уравнений $E = a + b/L + c/L^2$ и Кратность $= a + b/L + c/L^2$ можно анализировать разные типы химических связей, вычислять их кратность и энергию на основании экспериментальных данных о длине связей.

Ниже в таблицах 3 и 4 приводятся коэффициенты (a, b, c) для данных уравнений наиболее распространенных связей в органической химии (C-C, C-O, C-N, C-S, N-N, N-O, O-O). Коэффициенты вычислялись аналогично как и для C-C связи. Используя их можно вычислять кратность связей и их энергию (константы энергий связей) в большинстве органических молекул, как ароматических так и неароматических. Это дает возможность вычислять энергию делокализации ароматических соединений.

Можно также вычислить выигрыш энергии реальных молекул по сравнению с их классическими структурами. Для этого необходимо от суммы энергий связей реальной молекулы (энергию связей вычисляем по уравнению $E = a + b/L + c/L^2$) отнять сумму энергий связей классической структуры. Продемонстрируем сказанное на примере молекулы мочевины (N-H связи не учитываем):

Классическая структура

$H_2N-C(=O)-NH_2$

Реальная структура

$H_2N \cdot\cdot\cdot C(\cdot\cdot O) \cdot\cdot\cdot NH_2$

$L_{C\text{-}N} = 1.33$ Å, $L_{C\text{-}O} = 1.27$ Å (8)

Классическая структура	Реальная структура
Кратность C-N = 1	Кратность C-N (L=1.33 Å) = 1.686
Кратность C-O = 2	Кратность C-O (L=1.27 Å) = 1.486
$E_{C\text{-}N}$ = 291.834 КДж/моль [1, с.116]	$E_{C\text{-}N}$ (L = 1.33 Å) = 523.790 КДж/моль
$E_{C\text{-}O}$ = 728.538 КДж/моль (для $R_2C{=}O$) [1, с.116]	$E_{C\text{-}O}$ (L = 1.27 Å) = 496.940КДж/моль
$E_1 = E_{C\text{-}O} + 2E_{C\text{-}N}$ = 1312.206 КДж/моль	$E_2 = E_{C\text{-}O} + 2E_{C\text{-}N}$ = 1544.520 КДж/моль

$\Delta E = E_2 - E_1$ = 1544.520 КДж/моль - 1312.206 КДж/моль = 232.314 КДж/моль

Значит, энергия выигрышу реальной молекулы мочевины (с трёхэлектронными связями) по сравнению с классической структурой составляет 232.314 КДж/моль (55.487 ККал/моль). Аналогично можно сделать расчеты и для других молекул.

Данный пример иллюстрирует почему вообще возникают трёхэлектронные связи: оказывается, что структуры с трёхэлектронными связями «беднее» по энергии и поэтому образование трёхэлектронных связей есть энергетически более выгодным. Энергетической целесообразностью также можно объяснить изменение величины кратности трёхэлектронных связей от 1.5, которая происходит или за счет взаимодействия трёхэлектронных связей между собой (например, в молекуле бензола), или за счет взаимодействия трёхэлектронных связей с неспаренными электронами размещенными на атомах, которые образуют связь (молекула мочевины). Возможны случаи, когда кратность связей меняют два вышеуказанных эффекта одновременно.

Следует также отметить, что правило октета в структурах с трёхэлектронными связями исполняется. Так, в молекуле мочевины, электроны трёхэлектронной связи частично взаимодействуют с неспаренными электронами размещенными на атомах кислорода и азота. В результате электроны трёхэлектронной связи не в полной мере принадлежат атому углерода и поэтому октет атома углерода составляет 8, а не 9 (также надо помнить, что электроотрицательность атомов кислорода (3.5) и азота (3) больше за электроотрицательность атома углерода (2.5)).

В общем случае правило октета определяет состояние трёхэлектронной связи, то есть распределение электронов, энергию их взаимодействия между собой и с другими неспаренными электронами, принадлежность электронов трёхэлектронной связи (и в какой мере) тому или иному атому.

И наконец, как итог, приводим значения коэффициентов a, b, c в таблицах 3 и 4 для уравнений Кратность = f(L) и E = f(L).

Таблица 3. Коэффициенты уравнения Кратность = $a + b/L + c/L^2$ для некоторых типов связей.

Тип связи	a	b	c
C-C	-0.06040343	-5.67787529	11.28562201
C-O	26.03252883	-72.46498138	52.43899244
C-N	0.63817306	-7.56455294	11.91384503
C-S	55.33256579	-198.81807222	181.87538814
N-N	0.96407492	-6.68791795	9.79339013
N-O	46.00756377	-123.75637485	84.79763896
O-O	23.89786759	-66.85172754	48.79304255
C-P	28.76548555	-109.46128312	107.52805439
Кратность - кратность связи, L — длина связи в Å.			

Таблица 4. Коэффициенты уравнения E = a + b/L + c/L² для некоторых типов связей.

Тип связи	a	b	c
C-C	-2221.34518418	5065.62912191	-1699.18638789
C-O	11420.81052442	-31359.17576343	22207.04265404
C-N	-2332.69568587	4450.61712191	-866.48412671
C-S	-27772.64385690	90244.55278987	-71414.57485742
N-N	7067.14065437	-20274.81508318	14878.53765631
N-O	-6564.31416262	15895.54907490	-8769.11638979
O-O	10590.40848780	-29935.02909385	21430.93279023
E - энергия связи в КДж/моль, L — длина связи в Å.			

ЛИТЕРАТУРА.

1. Ингольд К. Теоретические основы органической химии. Мир, Москва, 1973 год, с.143 (русский перевод с Structure and mechanism in organic chemistry. Second Edition, INGOLD C. K., Cornell University press Ithaca and London, 1969).

2. Марч Дж. Органическая химия. Реакции, механизмы и структура. В 4-х томах. Мир, Москва, 1987 год, том 1, с.84 (русский перевод с Advanced organic chemistry. Reactions, Mechanisms, and Structure. Third edition. Jerry March, Professor of Chemistry Adelphi University. New York, 1985).

3. T.J.Kats, Journal of the American Society. 82, 3784, (1960).

4. Кери Ф., Сандберг Р. Углубленный курс органической химии. В 2-х книгах. Химия, Москва, 1981 год, книга 1, с.335 (русский перевод с Advanced Organic Chemistry. Francis A. Carey and Richard J. Sundberg, University of Virginia, Charlottes, Virginia. Plenum Press, New York, 1977).

5. J.F.M.Oth, G.Anthoine, J.M.Gilles, Tetrahedron Lett. 6265, (1968).

6. S. Masamune, K. Hojo, Kiyoti Hojo, G. Bigam, D. L. Rabenstein, Journal of the American Society. 93, 4966, (1971).

7. Терней. А. Современная органическая химия. В 2-х томах. Мир, Москва, 1981 год, том 1, с.583 (русский перевод с Contemporary organic chemistry. Second edition. Andrew L. Ternay. University of Texas, Arlington, 1979).

8. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. Мир, Москва, 1988 год, т.3, с.17-18 (русский перевод с Structural inorganic chemictry, fifth Edition, Wells A. F. Clarendon Press, Oxford, 1986).